

ORGANIC INSULATING FILM MATERIAL, MANUFACTURING METHOD THEREOF, METHOD FOR FORMING ORGANIC INSULATING FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE EQUIPPED WITH ORGANIC INSULATING FILM

Publication number: JP2003252982

Publication date: 2003-09-10

Inventor: NAMIKI TAKAHISA; NAKADA YOSHIHIRO; SUZUKI KATSUMI; SUGIURA IWAO; OZAWA YOSHIKAZU

Applicant: FUJITSU LTD

Classification:

- international: C08G65/34; H01L21/312; C08G65/00; H01L21/02; (IPC1-7): C08G65/34; H01L21/312

- European:

Application number: JP20020059890 20020306

Priority number(s): JP20020059890 20020306

[Report a data error here](#)

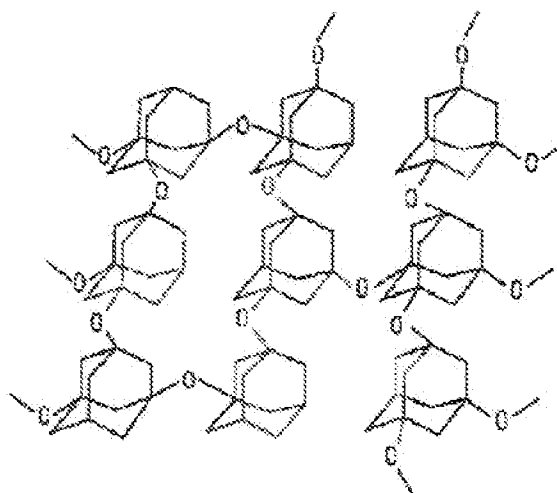
Abstract of JP2003252982

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic insulating film material, a manufacturing method thereof, a method for forming an organic insulating film and a semiconductor device equipped with the organic insulating film, particularly a new organic insulating film material exhibiting a low permittivity, high barrier properties and high heat resistance.

SOLUTION: The material for forming an insulating film comprises a polyadamantane ether comprising adamantane rings reticulately linked to one another via an oxygen atom.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

本発明の實施の形態のポリアダマンタンエーテルの結合構造図



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-252982
(P2003-252982A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 G 65/34		C 0 8 G 65/34	4 J 0 0 5
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	A 5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-59890(P2002-59890)

(22) 出願日 平成14年3月6日 (2002.3.6)

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72) 発明者 並木 崇久

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 中田 義弘

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 100105337

弁理士 眞鍋 繁 (外3名)

最終頁に続く

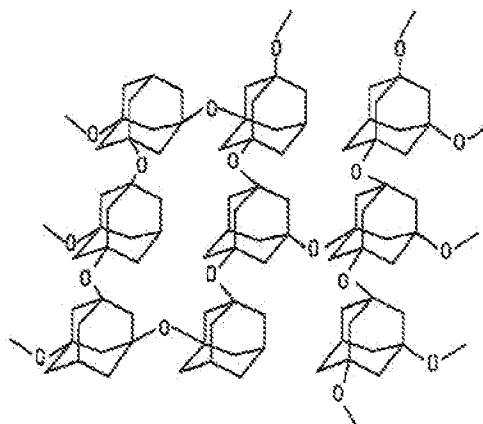
(54) 【発明の名称】 有機絶縁膜材料、その製造方法、有機絶縁膜の形成方法、及び、有機絶縁膜を設けた半導体装置

(57) 【要約】

本発明の実施の形態のポリアダマンタンエーテルの結合構造図

【課題】 有機絶縁膜材料、その製造方法、有機絶縁膜の形成方法、及び、有機絶縁膜を設けた半導体装置に関し、低誘電率、高バリア性、及び、高耐熱性の新規な有機絶縁膜材料を提供する。

【解決手段】 アダマンタン環同士が酸素原子を介して網目状に結合したポリアダマンタンエーテルからなる絶縁膜形成材料を用いる。

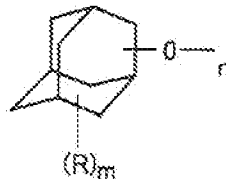


【特許請求の範囲】

【請求項1】 アダマンタン環同士が酸素原子を介して網目状に結合したポリアダマンタンエーテルからなることを特徴とする有機絶縁膜材料。

【請求項2】 上記ポリアダマンタンエーテルが、下記の一般式で表される構造単位の繰り返しからなることを特徴とする請求項1記載の有機絶縁膜材料。

【化1】



但し、Rは水素もしくは炭素数1～3のアルキル基。
mは1～3の整数、nは3以上の整数。

【請求項3】 請求項1または2に記載の有機絶縁膜材料を製造する方法において、水酸基3個以上を一分子中に有するアダマンタンポリオールをモノマとし、前記モノマと酸性触媒とを含む反応溶液を加熱して脱水重合させることによってポリアダマンタンエーテルとすることを特徴とする有機絶縁膜材料の製造方法。

【請求項4】 アダマンタン骨格を有するモノマーをソースとして、化学気相蒸着によってポリアダマンタンエーテルとすることを特徴とする有機絶縁膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1または2に記載の有機絶縁膜材料を用いて形成した有機絶縁膜を設けたことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は有機絶縁膜材料、その製造方法、有機絶縁膜の形成方法、及び、有機絶縁膜を設けた半導体装置に関するものであり、特に、半導体集積回路装置の多層配線構造を構成する層間絶縁膜に適した低比誘電率で耐熱性にすぐれた絶縁材料に特徴のある有機絶縁膜材料、その製造方法、有機絶縁膜の形成方法、及び、有機絶縁膜を設けた半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、パーソナルコンピュータからハイパフォーマンスコンピュータに至るまで、使用されている半導体デバイスの高速化は著しく、多層配線部における配線抵抗と配線間の寄生容量に起因する信号伝搬速度の低下による伝送遅延がコンピュータの演算速度を左右するようになってきている。

【0003】 この様な信号伝搬速度の低下は、配線間隔が1 μm 以上の世代ではデバイス全体への影響が少なかったものの、半導体デバイスの高集積化に伴う配線幅及び配線間隔の微細化につれて、配線抵抗が上昇し且つ、寄生容量が増大してくるので、ますます問題になってい

る。例えば、配線間隔が1 μm 以下ではデバイス速度への影響が大きくなり、特に、今後0.5 μm 以下の配線間隔で回路を形成した場合、配線間の寄生容量がデバイス速度への影響が大きくなる。

【0004】 この様な配線による信号遅延Tは、配線抵抗をRとし、配線間の寄生容量をCとした場合、

$$T \propto C \cdot R$$

で表され、一方、寄生容量Cは、 ϵ_0 を真空の誘電率、 ϵ_r を層間絶縁膜の誘電率、Sを配線層の側面積、dを配線層の間隔とした場合、

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S / d$$

で表されるため、信号遅延Tを小さくするためには、配線層間の寄生容量増大を防止すれば良い。そのためには、配線層厚を薄くして断面積Sを小さくすれば良いが、そうすると、配線抵抗の上昇を招くため、信号遅延を解消することができなかった。

【0005】 従来、この様な寄生容量に基づく信号遅延の増大を防止するために、上記寄生容量の式のうち ϵ_r に注目して、層間絶縁膜として低比誘電率の絶縁膜材料を用いることによって信号遅延の増大を抑制することが試みられてきた。

【0006】 この様な層間絶縁膜として凝縮系である樹脂を用いた場合、層間絶縁膜の比誘電率 ϵ_r は、局所電場を考慮して、 α を層間絶縁膜を構成する分子の分極率、また、Nを単位体積当たりの分子数とすると、次のクラウジウス-モソッティ(Clausius-Mossotti)の式で表される。

$$(\epsilon_r - 1) / (\epsilon_r + 2) = (4\pi / 3) \cdot N \cdot \alpha$$

この式を、比誘電率 ϵ_r について解き、 α 又はNで偏微分すれば判るように、分極率 α が小さいほど、また、単位体積当たりの分子数Nが小さいほど比誘電率 ϵ_r が小さくなる。

【0007】 従来、半導体デバイスに最も用いられているCVD-SiO₂膜の比誘電率は約4程度と高く、誘電率を小さくするために、電気陰性度の大きなフッ素を添加して分極率を小さくしたSiOF膜等の低比誘電率CVD膜の採用が検討されている。この様に、電気陰性度の大きなフッ素が含まれていると、動きやすい電子が少なくなり、小さい電場で大きな双極子を生ずることがないので分極率が低下して、比誘電率が3.3～3.5と小さくなる。しかし、このSiOF膜は吸湿性が高く、環境中の水分の吸収に伴って比誘電率が上昇するという問題がある。

【0008】 一方、近年、配線の低抵抗化を行うために、Al系配線に代わってCu配線の導入が検討されているが、SiO₂ベースの絶縁膜は、通電時にCuが絶縁膜中に拡散してリーク不良が生ずることが知られている。

【0009】 例えば、Si-Hを含むSiO₂ベースの樹脂に代表される塗布型半導体用絶縁材料は、熱処理を

工夫することによって、低誘電率絶縁膜として使用できるものの、配線材料としてCuを用いた場合、Cuと接触する状態では、200℃の熱処理で簡単にCuが拡散してしまうという問題がある。

【0010】このような問題を解決するために、比誘電率が2.5〜3.0と低い値を示し、且つCu拡散が生じないことが知られている有機高分子膜の使用が検討されている。

【0011】しかし、有機系低誘電率材料として知られているテフロン系材料は、他材料との密着性が悪く、配線側部にボイドが生ずることがあり、この配線側部のボイドは多層配線構造を形成するためのビアホール開口時に、位置ずれが生じた場合に、配線層間のショートの原因となるという問題がある。

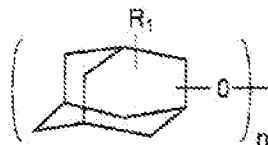
【0012】また、有機高分子膜の場合には、ガラス転移温度が200〜350℃と低く、熱膨張率も大きいことから配線へのダメージが問題となる。

【0013】また、有機系低誘電率材料には耐熱性が悪いものが多く、他材料との界面へのガス放出が問題となる。即ち、有機系低誘電率材料は大气中の有機ガスを吸着するので、Ta等のスパッタ工程において、加熱により吸着したガスやポリマの熱分解に伴うガスを放出するのでTa等が付着しづらくなるという問題がある。

【0014】また、Cu配線を用いる場合、Cuの拡散を防止するために、通常は誘電率の高いSiN膜やTaN等の抵抗の高いバリアメタルを用いる必要があるが、SiN膜を用いた場合には、絶縁膜全体の実効誘電率が上昇し高速化の妨けになるという問題があり、一方、バリアメタルを用いた場合には、配線幅を狭め、配線抵抗の上昇の原因となるという問題がある。

【0015】そこで、本発明者等は、このような問題を解決するために、下記的一般式で表されるアダマンタン環同士が酸素原子を介して直鎖状に結合したポリアダマンタンエーテルを用いることにより、比誘電率 ϵ_r が $\epsilon_r=2.35$ で、誘電率の経時変化の少ない有機絶縁膜を使用することを提案している（必要ならば、特開2001-332542号公報参照）。

【化2】



但し、R₁はHまたは、炭素数が1〜3の炭化水素及び不飽和結合を有する置換基
nは自然数

【0016】また、このようなポリアダマンタンエーテルから形成した有機絶縁膜は、アダマンタン自体の構成から明らかなように、イオン結合性が非常に低く、したがって、イオンとして拡散するCuに対してバリア機能を

有するという特徴がある。

【0017】また、アダマンタン環は全てが飽和結合で構成されているために原子間の結合が強固であり、したがって、アダマンタン環を酸素分子を介して結合したポリアダマンタンエーテルからなる有機絶縁膜の熱分解温度は高く、耐熱性が良好であり、成膜プロセス等における熱処理温度に耐えることができるという特徴がある。また溶媒への溶解性も良好であるため、基板上への塗布性にも優れているという特徴がある。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような高い分子構造を有する有機物を用いた低誘電率の層間絶縁膜材料の開発は、途についたばかりであり、低コスト化、さらなる誘電率の低減等の観点からさらなる新材料の開発が求められている。

【0019】したがって、本発明は、低誘電率、高バリア性、及び、高耐熱性の新規な有機絶縁膜材料を提供することを目的とする。

【0020】

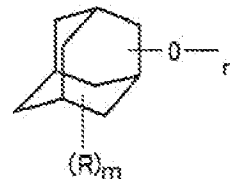
【課題を解決するための手段】ここで、図1を参照して本発明における課題を解決するための手段を説明する。なお、図1は本発明の実施の形態のポリアダマンタンエーテルの構造を示す図であり、アダマンタン環同士が酸素原子を介して結合して3次元網目状構造を形成している。

図1参照

上記の課題を解決するために、本発明は、有機絶縁膜材料において、アダマンタン環同士が酸素原子を介して網目状に結合したポリアダマンタンエーテルからなる絶縁膜形成材料を用いることを特徴とする。

【0021】即ち、下記的一般式で表される構造単位の繰り返しからなる高い分子構造を有するポリアダマンタンエーテルを用いることによって、分子レベルでの空間を利用して有機絶縁膜の単位体積当たりの分子数Nを小さくすることができ、それによって、有機絶縁膜の誘電率を低減することができる。

【化3】



但し、Rは水素もしくは炭素数1〜3のアルキル基。
mは1〜3の整数、nは3以上の整数。

【0022】この場合、上記的一般式で表されるポリアダマンタンエーテルは、「—O—」で示されるエーテル結合が3つ以上あるため、分子は全体として、例えば、図1に示す様な網目状構造、特に、3次元網目状構造を

とるため、上述の直鎖状構造よりも結合が密なため、さらに耐熱性に優れており、またポリマー分子一つ一つの嵩が直鎖状より大きいため、低誘電性という点でも一層優れている。

【0023】また、ポリアダマンタンエーテルを製造するに際しては、3個以上の水酸基を一分子中に有するアダマンタンポリオールをモノマとし、このモノマと酸性触媒とを含む反応溶液を加熱して脱水重合させれば良く、網目状構造、特に、3次元網目状構造が形成される。

【0024】また、本発明によるポリアダマンタンエーテルを用いた有機絶縁膜の形成方法としては、ポリアダマンタンエーテルを有機溶液にして基板上に塗布した後には熱処理を施す方法と、アダマンタン骨格を有するモノマーをソースとして、CVD (Chemical Vapor Deposition) によってポリアダマンタンエーテルとする方法とのいずれを用いても良い。

【0025】なお、有機溶液を使用する場合、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ (GPC) によって測定したポリアダマンタンエーテルの重量平均分子量は、1,000未満の場合には成膜形成性がなく、且つ、150℃以上の熱処理で昇華するという問題があり、一方、500,000を越えると塗布溶剤に対する溶解性が低下するので、1,000以上500,000以下が望ましい。

【0026】また、本発明は、有機溶液を使用する場合、有機絶縁膜材料を基板上に塗布したのち、120℃～350℃の温度で第1の熱処理を行い、次いで、酸素が100ppm以下の不活性ガス雰囲気中で、250℃～500℃の温度で第2の熱処理を行うことによって塗布被膜を固化させることが望ましい。

【0027】この様に、有機絶縁膜材料を用いて有機絶縁膜を形成する際には、溶剤を飛ばす乾燥工程である第1の熱処理工程と、架橋処理である第2の熱処理工程が必要になる。なお、第1の熱処理工程において、120℃未満であると溶剤乾燥が不十分となり、350℃を越えると酸化によって変質する恐れがあるので、120℃～350℃の範囲が好適である。

【0028】また、第2の熱処理工程においては、250℃未満であると架橋反応が起こらず、500℃を越えると熱分解するので、250℃～500℃の範囲が好適である。なお、架橋反応は酸化分解を抑制するために、酸素を極力含まない不活性ガス雰囲気中で行うことが望ましく、例えば、酸素が100ppm以下の不活性ガス雰囲気中、特に、N₂ガス中で行うことが望ましい。

【0029】一方、CVD法を使用する場合、アダマンタンポリオールを含めて、アダマンタン骨格を有するモノマーは、昇華性を示すものが多いため、容易にガス化できるので、CVDのソースとして使用することによって、印加電力を制御することによって容易にポリアダ

マンタンエーテルを形成することができる。この場合、CVDソースとなるアダマンタン骨格を有するモノマーとしては、水酸基、アルコキシ基合わせて3個以上を一分子中に有するモノマーを用いれば良い。

【0030】また、CVDのソースとなるモノマーを、100℃～300℃で加熱して昇華させてガス化することが望ましく、これより低温ではモノマーの量が不足し、高温の場合はモノマーの分解を招く恐れがある。

【0031】また、CVD工程にRFプラズマ電圧は、直径が50cmの平行平板電極を20cmの間隔で対向させた装置を用いる場合、50～700Wで行うことが望ましく、これによってモノマーは成膜時に十分に架橋し、かつ必要以上に高いプラズマ出力によって基板を損傷する危険がなくなる。

【0032】また、本発明においては、この様な有機絶縁膜を半導体装置の層間絶縁膜として用いることを特徴とするものであり、特に、配線層及びビアとして選択エッチングが可能なガスが無いために微細加工が困難なCuを主成分とするCu系導電材料を用いた場合には、CMP法を用いた埋込配線層とすることが好適であり、その際には、ビアもCMP法によって埋め込むことが好適である。また、本発明は、有機絶縁膜をCu拡散に対するバリア膜として用いることを特徴とする。

【0033】上述の様な、低誘電率で耐熱性の高い有機絶縁膜を用いることによって半導体装置における信号遅延を抑制することができ、特に、配線層及びビアとしてCu系導電性材料を用いた場合には、配線抵抗の低下も実現することができるので、寄生容量の低下と併せてさらなる信号遅延の抑制が可能になる。

【0034】さらに、アダマンタンはイオン結合性が非常に低いために、イオンとして拡散するCuに対する障壁機能性、即ち、バリア性に優れるので、TiNやTa₂N等のバリアメタルを用いることなく或いはバリアメタルをより薄層化しても配線層或いはビアを形成することが可能になり、それによって、配線層幅を狭めることがないので、配線抵抗の上昇を抑制して高速化に寄与することができる。

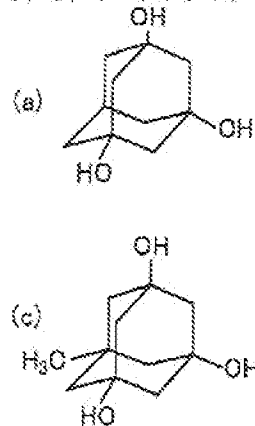
【0035】

【発明の実施の形態】ここで、本発明の実施の形態における好適な手順を説明する。まず、有機溶液として使用する場合を以下に示す。

①ポリアダマンタンエーテルの合成：モノマであるアダマンタンポリオールを溶剤に溶解し、酸性触媒の存在下で、脱水重合することによって合成する。例えば、モノマ1molに対して酸性触媒を0.01～0.1mol添加した状態で、60～120℃の温度で、1～2時間の加熱処理によって重合反応を行う。

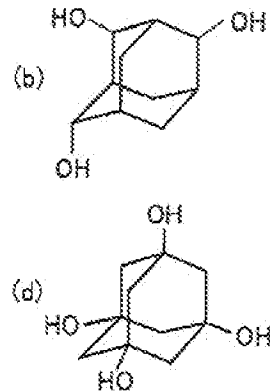
【0036】この場合に用いるアダマンタンポリオールは一分子中に3個以上の水酸基を有するものを選もであり、例えば、下記に示す(a)～(d)の1, 3, 5

ートリヒドロキシアダマンタン、2, 4, 6-トリヒドロキシアダマンタン、1, 3, 5-トリヒドロキシ-7-メチルアダマンタン、1, 3, 5, 7-テトラヒドロ*



*キシアダマンタンなどが挙げられる。

【化4】



なお、この内では、(a)の1, 3, 5-トリヒドロキシアダマンタン或いは(b)の2, 4, 6-トリヒドロキシアダマンタンがより好適であり、(d)の1, 3, 5, 7-テトラヒドロキシアダマンタンは、OH基が4つあるため反応しないOH基が残存して吸湿性の原因となる場合がある。

【0037】また、溶剤としてはアダマンタンポリオール、の溶解度の高いトルエン或いはベンゼン等の芳香族炭化水素が挙げられる。また、酸としては、HCl、H₂SO₄、CF₃SO₃H、HSbF₆、HAsF₆、HBF₄、等が挙げられ、収率が高い点でH₂SO₄が好適である。

【0038】②ポリマの精製：上記①の工程で得られたポリマ溶液をメタノール等の貧溶媒中に滴下してポリマを再沈殿させ、この工程を繰り返すことによって、ポリマを精製する。次いで、この様にして得た精製されたポリマを用いた有機絶縁膜の形成工程を説明する。

【0039】③ポリマの塗布：ポリマを塗布溶媒に溶解したのち、基板上にスピンコート法によって塗布する。この場合の塗布溶媒としては、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等が挙げられる。

【0040】④塗布被膜の乾燥工程：基板上に塗布した塗布被膜を、120℃～350℃の温度で熱処理を行うことによって、塗布被膜中の溶剤を飛ばして乾燥させる。この乾燥工程において、120℃未満であると溶剤乾燥が不十分となり、350℃を越えると酸化によって分解するので、120℃～350℃の範囲が好適である。

【0041】⑤乾燥被膜の架橋工程：乾燥した被膜を、酸素を極力含まない不活性ガス雰囲気中、例えば、酸素

が100ppm以下の酸素ガス雰囲気中で、250℃～450℃の温度で熱処理を行うことによって、架橋反応させて乾燥被膜を固化させる。この架橋工程においては、250℃未満であると架橋反応が起こらず、450℃を越えると熱分解するので、250℃～450℃の範囲が好適である。

【0042】次に、CVDを使用する場合の好適な手順を説明する。

①まず、基板を成膜室内に設けたサセプタ上に載置し、ヒータによって所望の温度、例えば、300℃まで加熱する。同時に、成膜室内に、例えば、200℃加熱によりガス化したアダマンタン骨格を有するモノマーを導入し、圧力を、例えば、100Torrに設定して、安定化する。なお、膜質のコントロールのために、酸素、酸素などのガス、特に、酸素ガスをモノマーガスと混ぜて導入することも可能である。

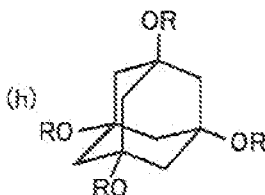
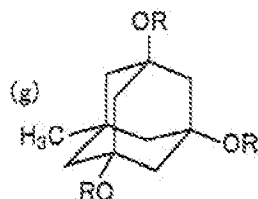
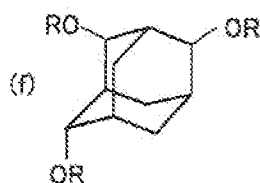
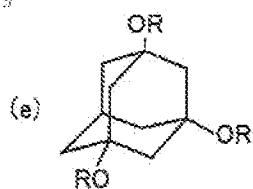
【0043】②次いで、RF電力を、50～700W、例えば、500Wを加して有機絶縁膜の形成を開始する。なお、この場合の電力は、直径が50cmの平行平板電極を2cmの間隔で対向配置したCVD装置における値である。

③次いで、成膜室内の真空引きを行い、有機絶縁膜の形成された基板を搬出する。

【0044】この場合、モノマーとして使用されるものとしては、有機溶液を使用する場合に例示したと同じ上述の(a)～(d)のアダマンタンポリオールが使用できる。

【0045】さらに、下記の(e)～(h)で表される、水酸基の水素をアルキルに置換した、アルコキシ基を有するものも使用できる。

【化5】



但し、Rはアルキル基。

【0046】このような、アルコキシ基を有するモノマーは、アダマンタンポリオールに比べて融点が低く、液状に近い状態、あまり加熱しなくてもガス化するという利点がある。なお、水酸基とアルコキシ基が同一分子上に共存していても、その合計が3個以上であれば3次元網目構造の形成が可能であるため問題ない。

*20

硫酸 (11. SO₃)

1, 3, 5-トリヒドロキシアダマンタン

をトルエンに溶解させ仕込んだのち、反応系内を80℃に加熱し、2時間攪拌しながら脱水重合反応を行って、3次元網目構造のポリアダマンタンエーテルを合成する。

【0048】次いで、室温まで冷却したのち攪拌を停止し、次いで、分液ロートを使用して5%炭酸水素ナトリウム水溶液で5回以上洗浄することによって硫酸を中和する。さらに純水によって、5回繰り返し洗浄する。

【0049】次いで、反応溶液をメタノールに少量ずつ滴下して再沈澱する。得られた粉末状のポリマを凍結乾燥において蒸発しやすいベンゼンに溶解させて凍結乾燥することによって、精製されたポリマを得た。なお、このポリマの重量平均分子量は、GPCで測定したところ、約40,000であり、また、収率は約45%であった。

【0050】図2(a)参照

次いで、精製されたポリマを塗布溶剤となるシクロヘキサノン中に溶解させることによって、例えば、20重量%のポリマー溶液からなる絶縁膜形成用塗布液を調整し、この絶縁膜形成用塗布液を、スピンコートを用いてシリコン基板11上に膜厚約400nm塗布して塗布被膜12を得る。

【0051】図2(b)参照

次いで、ホットプレートを用いて120℃～350℃、例えば、250℃において2時間の熱処理を行うことによって被膜中のシクロヘキサノンを蒸発させて乾燥被膜13を得る。

【0053】図2(c)参照

*【0047】次に、上記の事項を前提として、本発明の具体的な実施例を説明する。まず、図2乃至図4を参照して、有機溶液を用いて有機絶縁膜を形成する本発明の第1の実施例を説明する。まず、攪拌機及び温度計を備えたフラスコ中に、

0, 01mol

0, 1 mol

次いで、酸素濃度が100ppm以下、例えば、50ppmの窒素ガス雰囲気14中で、250℃～500℃、例えば、400℃で30分間で熱処理を行ってポリマを架橋反応させることによって有機絶縁膜15が得られる。

【0054】次に、得られた有機絶縁膜15の誘電率を測定するために、有機絶縁膜15上にφ=1mmのAu電極を形成し、容量・電圧特性から1MHzにおける誘電率を算出した結果、ε₂=2.3であった。

【0054】これは、有機絶縁膜15の基本骨格を構成するアダマンタンが、嵩高い立体的な分子構造を有しているのに加え、ポリマー化した状態では3次元網目構造でより一層立体的に嵩高いため、分子レベルで低密度化して直鎖状構造よりもさらに誘電率が低下するためである。

【0055】図3参照

図3は、25℃、60%RHの大気雰囲気中で7日間放置した場合の、上記有機絶縁膜の誘電率経時変化を示す図であり、比較のために、TEOS（テトラエトキシラン）を用いたゾルゲル法により形成した無機SiOC（スピンオンガラス）膜の経時変化も併せて示している。

【0056】図から明らかなように、本発明の有機絶縁膜においては誘電率が殆ど変化しないのに対して、無機SiOC膜は誘電率が急激に上昇することが理解される。これは、有機絶縁膜が極性の低いポリマからなるため、耐湿性が高く、したがって、吸湿による誘電率の経時変化が発生しないものである。

【0057】図4参照

図4は、上記の有機絶縁膜15上にスパッタリング法によって膜厚が50nmのCu膜を形成したのち、Arイオンでスパッタを行いながらXPS法によってCu原子の深さ方向の組成分布を測定した結果を示した図であり、比較のために、TEOSを用いたゾルゲル法により形成した無機SiO₂膜上に50nmのCuを設けて同様の測定を行った結果を示したものである。

【0058】図から明らかなように、本発明においては、スパッタ時間、即ち、エッチング時間が50分を超えるとCu濃度は大幅に減少し、60分を過ぎると5%以下になり、Cuの拡散が抑制されていることが理解される。一方、無機SiO₂膜の場合には、エッチング時間が60分を超えてもCu濃度は20%程度であり、Cuの拡散が顕著に発生していることが理解される。これは、本発明の有機絶縁膜15はイオン結合性が非常に低いために、イオンとして拡散するCuに対してバリア機能を有しているためである。

【0059】次に、本発明の有機絶縁膜を加熱昇温脱ガス分析装置により脱ガス分析を行った結果、ポリマの分解に伴う脱ガスが450℃まで見られなかった。これは、アダマンタン環は全てが飽和結合で構成されているので、原子間の結合が強固であり、さらにそれが、3次元網目状に結合しているためである。そのため3次元網目状に結合したポリアダマンタンエーテルからなる有機絶縁膜の熱分解温度は高く、耐熱性が良好である。

【0060】次に、図5乃至図7を参照して、有機溶液を用いた有機絶縁膜を半導体集積回路装置の層間絶縁膜に用いた一例である本発明の第2の実施例を説明する。

図5(a)参照

まず、従来の通常の工程によって、p型シリコン基板21に選択酸化法を用いて素子分離酸化膜22を形成したのち、ゲート絶縁膜23、ゲート電極24、及び、SiN保護膜25からなるゲート構造体を形成し、サイドウォール26をマスクとしてAsイオンを注入することによってn型ソース・ドレイン領域27を形成する。なお、図示・説明を簡単にするためにLDD領域の形成工程等は省略する。

【0061】次いで、全面に、厚さが、例えば、1μmのSiO₂膜28を堆積させて層間絶縁膜としたのち、後のCMP（化学機械研削）工程において研削ストップとなるSiN膜29を、例えば、100nmの厚さに堆積させる。

【0062】次いで、n型ソース・ドレイン領域27に達するビアホールを形成したのち、スパッタ法を用いて全面に、厚さが、例えば、50nmのTa₂N膜30を堆積させてバリアメタルとし、次いで、同じく、スパッタ法によってWを厚く堆積させたのち、CMP法によってSiN膜29が露出するまで研削することによって、Wビア31を形成する。

【0063】図5(b)参照

次いで、上記の第1の実施例と同様にして形成したポリアダマンタンエーテルをシクロヘキサノンに溶解した塗布液をスピンコートによって塗布し、上記の第1の実施例と全く同様に乾燥工程及び架橋工程を順次行うことによって厚さが、例えば、450nmの有機絶縁膜32を形成し、次いで、TEOS-NSG膜、即ち、SiO₂膜33を、例えば、50nmの厚さに堆積させる。なお、このSiO₂膜33もCMP工程におけるストップとなる。

【0064】図6(c)参照

次いで、CF₄+CHF₃を用いた反応性イオンエッチング(RIE)を施すことによってSiO₂膜33をエッチングしたのち、SiO₂膜33をマスクとしてO₂を用いたRIEを施すことによって有機絶縁膜32をエッチングしてWビア31に達する配線層用溝を形成する。この場合、有機絶縁膜は完全有機膜であるのでSiO₂等の無機膜とのエッチング選択比が大きくとれるため、誘電率の大きなSiN膜を用いるの必要がなくなる。

【0065】次いで、スパッタ法を用いて、全面に、厚さが、例えば、50nmのTa₂N膜34及び50nmのCuシード層35を順次堆積させたのち、Cuシード層35をメッキベース層として電解メッキを行うことによってCuメッキ層36を600nmの厚さに成膜して配線層形成用溝を埋め込む。

【0066】図6(d)参照

次いで、再び、CMP法によってSiO₂膜33が露出するまでCuメッキ層36、Cuシード層35、及び、Ta₂N膜34を研磨して除去することによって、Cuメッキ層36とCuシード層35とが一体になったCu埋込配線層37を形成する。

【0067】図7(e)参照

次いで、上記の有機絶縁膜32とSiO₂膜33の製造工程と全く同様にして、厚さが、例えば、400nmの有機絶縁膜38、50nmのSiO₂膜39、400nmの有機絶縁膜40、及び、50nmのSiO₂膜41を順次成膜する。

【0068】次いで、CF₄+CHF₃を用いたRIE及びO₂を用いたRIEを2度繰り返すことによって、有機絶縁膜38にCu埋込配線層37に達するビアホールを形成するとともに、有機絶縁膜40に配線層用溝を形成したのち、スパッタ法を用いて、全面に、厚さが、例えば、50nmのTa₂N膜42、43及び50nmのCuシード層（図示せず）を順次堆積させ、次いで、厚さが1400nmのCuメッキ層（図示せず）を成膜して配線層形成用溝及びビアホールを埋め込む。

【0069】次いで、再び、CMP法によってSiO₂膜41が露出するまでCuメッキ層、Cuシード層、及び、Ta₂N膜42、43を研磨して除去することによって、Cuメッキ層とCuシード層とが一体になったCu埋込配線層44、45を形成する。なお、この場合、C

u埋込配線層44においては配線層とビアとが一体に形成される。

【0070】この様な有機絶縁膜の形成工程、配線層用溝及びビアホール形成工程、Cu埋込配線層の形成工程を必要回数だけ繰り返すことによって多層配線構造を有する半導体集積回路装置が得られる。

【0071】この本発明の第2の実施例においては、Cu埋込配線層を形成する層間絶縁膜としてポリアダマントエーテルを架橋反応させた有機絶縁膜を用いているので、耐熱性が高く、Ta₂N膜やCuシード層のスパッタ工程における熱によってガスが発生することがなく、したがって、Ta₂N膜やCuシード層の被着性を向上することができる。

【0072】また、上述のように、本発明の有機絶縁膜の誘電率は2、3程度であるので隣接する配線層に起因する寄生容量を大幅に低減することができ、且つ、耐湿性が高く、誘電率が経時変化しないので、デバイス特性及び信頼性をより向上することができる。

【0073】また、上述のように本発明の有機絶縁膜はCuに対する耐拡散性に優れるので、Cu埋込配線層からCuが層間絶縁膜中に拡散したり、さらには、シリコン基板中に拡散することがないので、リーク不良やデバイス特性の劣化が発生することがない。

【0074】なお、この第2の実施例においては、バリアメタルとなるTa₂N膜を50nm堆積させているが、これは、Ta₂N膜とCuシード層との密着性を改善させるためであるので、Ta₂Nをさらに薄くしても問題がないものであり、それによって、Cu埋込配線層におけるCuの比率が増えるので微細化に伴う配線抵抗の上昇を抑制することができる。

【0075】次に、CVD法を用いて有機絶縁膜を形成する本発明の第3の実施例を説明するが、まず、図8を参照して本発明の第3の実施例に用いるCVD装置を説明する。

図8参照

図8は、本発明の第3の実施例に用いるCVD装置の概略的構成図であり、成膜室51内に、接地側の電極を兼ねる直径が例えば50cmのサセプタ52と、RFプラズマ電源58からのRF電力が印加される電極となり且つガス配管57からの原料ガス、例えば200℃加熱によりガス化したアダマントエーテルを有するモノマーを導入する直径が50cmのシャワーヘッド53とを、例えば、20cmの間隔で対向させて配置する。また、サセプタ52の内部にはヒータ54が設けられるとともに、試料となる基板55の載置・取り出しを行うリフトピン56が設けられている。

【0076】まず、ガス配管57を通じて成膜室51と繋がっているヒータ付試料室（図示を省略）に1、3、5-トリヒドロキシアダマントを入れる。次いで、成膜室51に基板55を挿入し、リフトピン56上に置い

た状態で成膜室51を真空引きする。

【0077】次いで、リフトピン56を下ろして基板55をサセプタ52上に載置するとともに、ヒータ54によって基板55を、例えば、300℃まで加熱する。同時に試料室をヒータで200℃に加熱し、モノマーを昇華させガス化する。

【0078】次いで、ガス化が安定したら、ガス配管57より、ガス化したモノマーを流量50sccmで成膜室17内に導入し、圧力を100Torrに設定して、安定化する。

【0079】次いで、RFを500W印加して有機絶縁膜を、膜厚400nmになるまで形成する。因に、この場合の成膜レートは、10～20nm/分である。成膜が終了したら、成膜室51内の真空引きを行い、室温まで冷却したら基板55を搬出する。

【0080】この第3の実施例において、得られた有機絶縁膜の誘電率を測定するために、有機絶縁膜上にφ=1mmのAu電極を形成し、容量・電圧特性から1MHzにおける誘電率を算出した結果、εr=2、3であった。

【0081】図9参照

図9は、25℃、60%RHの大気雰囲気中で7日間放置した場合の、上記有機絶縁膜の誘電率経時変化を示す図であり、比較のために、TEOSを用いたゾルゲル法により形成した無機SiO₂膜の経時変化も併せて示している。

【0082】図から明らかなように、第3の実施例の有機絶縁膜は、有機溶液を用いて形成した第1の実施例の有機絶縁膜と同様に、誘電率はほとんど変化せず、良好な結果を得た。

【0083】図10参照

図10は、第3の実施例で形成した有機絶縁膜上にスパッタリング法によって膜厚が50nmのCu膜を形成したのち、Arイオンでスパッタを行いながらXPS法によってCu原子の深さ方向の組成分布を測定した結果を示す図であり、上記の第1の実施例の有機溶液を使用した場合と同様、Cuの拡散が抑制されているという結果を得た。

【0084】以上、本発明の実施の形態及び各実施例を説明してきたが、本発明は実施の形態及び各実施例に記載された構成・条件に限られるものではなく、各種の変更が可能である。例えば、埋込配線を形成するためにCuを用いているが、必ずしも純粋なCuである必要はなく、Cu-Zn等のCu系導電体を用いても良いものであり、いずれにしても電解メッキが可能なCuを主成分とするCu合金を用いても良いものである。

【0085】また、上記第2の実施例においては、バリアメタルとして、Ta₂Nを用いているが、TiN等の他の高融点導電体を用いても良いものである。

【0086】また、上記第2の実施例においては、C

MP法を用いた埋込配線層の形成工程として説明しているが、成膜後にパターニングを行う通常の配線層構造に対しても適用されるものであり、この場合にも、上下のバリア金属層を薄くできるので配線抵抗の増加を抑制することができる。

【0087】また、配線層の露出側面をバリア金属で被覆しなくともCu等の拡散は防止されるので、配線層の露出側面においてはバリア金属を省くことができる。また、上記の各実施例においては、半導体装置の層間絶縁膜として用いているが、半導体装置に限られるものではなく、他の固体電子装置の層間絶縁膜として用いることができるものである。

【0088】また、上記の第3の実施例に示した有機絶縁膜を製造方法を、上記の第2の実施例に示した多層配線構造の形成工程に適用できることは言うまでもないことである。

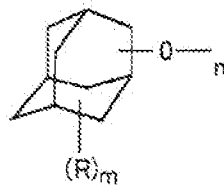
【0089】さらには、半導体装置や固体電子装置を実装する多層配線構造実装回路基板の絶縁膜として用いても良いものであり、それによって、電子部品のアセンブリ工程における熱条件が緩和され、製品の信頼性が高まることになる。

【0090】ここで、改めて本発明の詳細な特徴を説明する。

(付記1) アダマンタン環同士が酸素原子を介して網目状に結合したポリアダマンタンエーテルからなることを特徴とする有機絶縁膜材料。

(付記2) 上記ポリアダマンタンエーテルが、下記の一般式で表される構造単位の繰り返しからなることを特徴とする付記1記載の有機絶縁膜材料。

【化6】



但し、Rは水素もしくは炭素数1～3のアルキル基。
mは1～3の整数。nは3以上の整数。

(付記3) 上記ポリアダマンタンエーテルの重量平均分子量が、1,000以上500,000以下であることを特徴とする付記1または2に記載の有機絶縁膜材料。

(付記4) 付記1乃至3のいずれか1に記載の有機絶縁膜材料の製造方法において、水酸基3個以上を一分子中に有するアダマンタンポリオールをモノマとし、前記モノマと酸性触媒とを含む反応溶液を加熱して脱水重合させることによってポリアダマンタンエーテルとすることを特徴とする有機絶縁膜材料の製造方法。

(付記5) 付記1乃至3のいずれか1に記載の有機絶

縁膜材料を有機溶液にして基板上に塗布したのち、120℃～350℃の温度で第1の熱処理を行い、次いで、酸素が100ppm以下の不活性ガス雰囲気中で、250℃～500℃の温度で第2の熱処理を行うことによって塗布被膜を固化させることを特徴とする有機絶縁膜の形成方法。

(付記6) アダマンタン骨格を有するモノマーをソースとして、化学気相蒸着によってポリアダマンタンエーテルとすることを特徴とする有機絶縁膜の形成方法。

(付記7) 上記モノマーが、水酸基、アルコキシ基を合わせて3個以上を一分子中に有することを特徴とする付記6記載の有機絶縁膜の形成方法。

(付記8) 上記モノマーを、100℃～300℃以下で加熱してガス化し、化学気相蒸着法におけるソースとすることを特徴とする付記6または7に記載の有機絶縁膜の形成方法。

(付記9) 化学気相蒸着工程におけるRFプラズマ電圧を、50～700Wとすることを特徴とする付記6乃至8のいずれか1に記載の有機絶縁膜の形成方法。

(付記10) 付記1乃至3のいずれか1に記載の有機絶縁膜材料を用いて形成した有機絶縁膜を設けたことを特徴とする半導体装置。

(付記11) 上記有機絶縁膜に配線用溝を設けるとともに、前記配線用溝に表面が平坦な埋込配線層を設けたことを特徴とする付記10記載の半導体装置。

(付記12) 上記有機絶縁膜を多層に設けるとともに、上記埋込配線層間を接続するビアホールを設け、ビアホール内に埋込導電性ビアを設けたことを特徴とする付記11記載の半導体装置。

(付記13) 配線材料或いは埋込導電性ビアの少なくとも一方を、Cuを主成分とするCu系導電材料で構成するとともに、Cu系導電材料と上記有機絶縁膜とが直接接するように設けたことを特徴とする付記11または12に記載の半導体装置。

【0091】

【発明の効果】本発明によれば、網目状、特に、3次元網目状に結合したポリアダマンタンエーテルからなる有機絶縁膜材料を用い、この有機絶縁膜材料を架橋させて有機絶縁膜を構成しているので、炭素原子が飽和結合した嵩高いアダマンタンの分子構造および3次元網目状で嵩高いポリマー構造を反映して、低誘電率で且つ耐湿性及び耐熱性に優れた絶縁膜となり、層間絶縁膜として用いた場合には、配線層間の寄生容量を大幅に低減することができるので、微細化に伴う信号遅延を抑制することができる。

【0092】また、本発明の有機絶縁膜はCuに対する耐拡散性に優れているので、SiN膜を必要とせず、また、バリア金属を設ける場合にも、密着性を保つのに必要最小限の厚さにすれば良いのでバリア金属の膜厚の薄層化が可能になり、それによって、配線抵抗の増大

を抑制することができ、上記の寄生容量の低減効果と相まって半導体集積回路装置等の微細化に伴う信号遅延を効果的に抑制することができるので、半導体集積回路装置のさらなる高集積化、高速化に寄与するところが大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態のポリアダマンタンエーテルの結合構造図である。

【図2】本発明の第1の実施例の製造工程の説明図である。

【図3】本発明の第1の実施例の有機絶縁膜の誘電率の経時変化の説明図である。

【図4】本発明の第1の実施例の有機絶縁膜の耐Cu拡散効果の説明図である。

【図5】本発明の第2の実施例の途中までの製造工程の説明図である。

【図6】本発明の第2の実施例の図5以降の途中までの製造工程の説明図である。

【図7】本発明の第2の実施例の図6以降の製造工程の説明図である。

【図8】本発明の第3の実施例に用いるCVD装置の概略的構成図である。

【図9】本発明の第3の実施例の有機絶縁膜の誘電率の経時変化の説明図である。

【図10】本発明の第3の実施例の有機絶縁膜の耐Cu拡散効果の説明図である。

【符号の説明】

11 シリコン基板

12 塗布被膜

13 乾燥被膜

14 窒素ガス雰囲気

15 有機絶縁膜

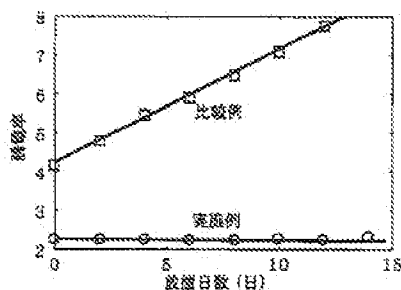
21 p型シリコン基板

- * 22 素子分離酸化膜
- 23 ゲート絶縁膜
- 24 ゲート電極
- 25 SiN保護膜
- 26 サイドウォール
- 27 n型ソース・ドレイン領域
- 28 SiO₂膜
- 29 SiN膜
- 30 TaN膜
- 10 31 Wビア
- 32 有機絶縁膜
- 33 SiO₂膜
- 34 TaN膜
- 35 Cuシード層
- 36 Cuメッキ層
- 37 Cu埋込配線層
- 38 有機絶縁膜
- 39 SiO₂膜
- 40 有機絶縁膜
- 20 41 SiO₂膜
- 42 TaN膜
- 43 TaN膜
- 44 Cu埋込配線層
- 45 Cu埋込配線層
- 51 成膜室
- 52 サセプタ
- 53 シャワーヘッド
- 54 ヒータ
- 55 基板
- 30 56 リフトピン
- 57 ガス配管
- 58 RFプラズマ電源

*

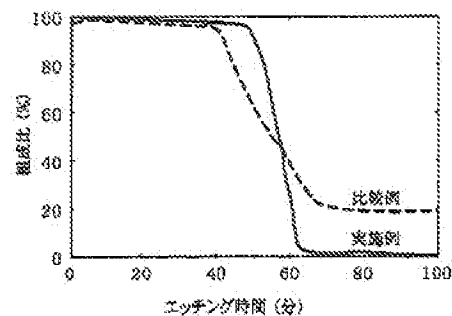
【図3】

本発明の第1の実施例の有機絶縁膜の誘電率の経時変化の説明図



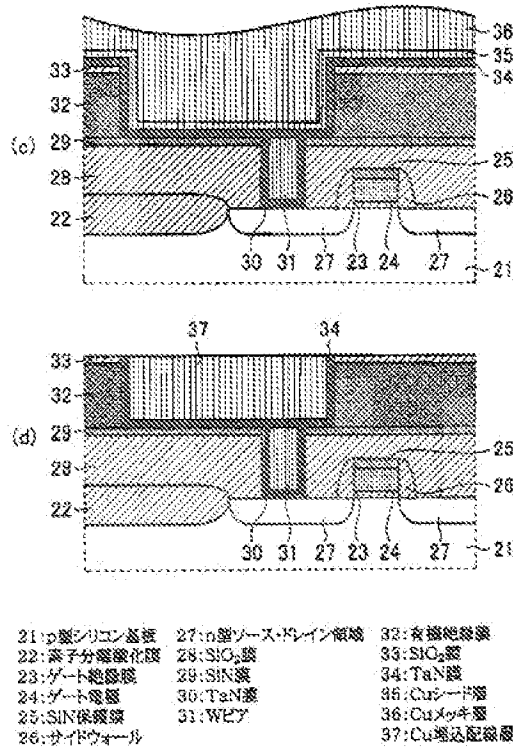
【図4】

本発明の第1の実施例の有機絶縁膜の耐Cu拡散効果の説明図



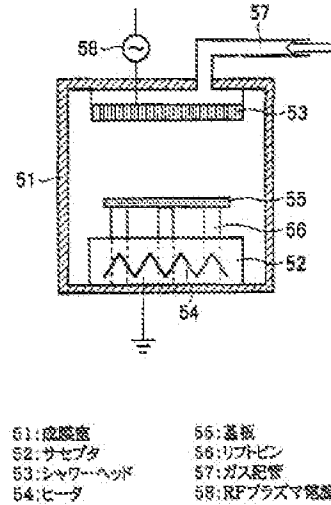
【図6】

本発明の第2の実施例の図5以降の途中までの製造工程の説明図



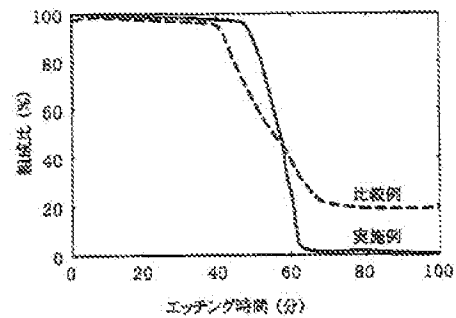
【図8】

本発明の第3の実施例に用いるCVD装置の概略的構成図



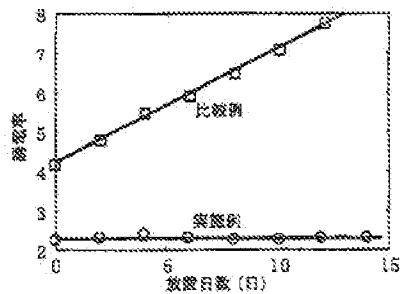
【図10】

本発明の第3の実施例の有機絶縁膜の耐久試験結果の説明図



【図9】

本発明の第3の実施例の有機絶縁膜の腐蝕率の経時変化の説明図



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 克己
 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
 1号 富士通株式会社内

(72)発明者 杉浦 徹
 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
 1号 富士通株式会社内

(72)発明者 小澤 美和
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

Fターム(参考) 4J005 AA21 BA00 BB01
5F058 AA10 AC10 AF02 AF04 AG01
AH02